

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-256592

(43)Date of publication of application : 13.09.1994

(51)Int.Cl. C08L 23/00
C08K 5/16
C08L 23/02
C08L 23/26
C08L 71/02
C09D123/00
C09J 5/02
C09J123/00
C09K 3/10

(21)Application number : 05-064874

(71)Applicant : NIPPON PAPER IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.03.1993

(72)Inventor : NANBA HIROAKI
FUJINO KENICHI

(54) AQUEOUS POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition providing a coating film composition having excellent adhesivity to polyolefin, flexibility, storage stability and water resistance by using a specific substance as a capillary active component in making a polyolefin and a modified polyolefin aqueous.

CONSTITUTION: This resin composition comprises a polyolefin and/or a modified polyolefin as a raw material resin and contains 0.001-50wt.% of a substance having a polyalkylene structure and 7-12Cal^{1/2}cm^{-3/2} solubility parameter (SP value) as a surface active component. A polyoxyalkylene diol of the formula (EO is ethylene oxide; PO is propylene oxide; (n) and (m) are 0-100 and 4≤n+m≤100) is preferably used as the substance. A chlorinated polyolefin or a polyolefin modified with an unsaturated dicarboxylic acid is preferable as the modified polyolefin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.02.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.09.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2769958

[Date of registration] 17.04.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 09-17990

[Date of requesting appeal against examiner's] 28.10.1997

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2769958号

(45) 発行日 平成10年(1998) 6月25日

(24) 登録日 平成10年(1998) 4月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00
C 0 8 J 3/05	C E S	C 0 8 J 3/05 C E S
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00
5/00		5/00
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00

請求項の数13(全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-64874	(73) 特許権者	000183484 日本製紙株式会社 東京都北区王子1丁目4番1号
(22) 出願日	平成5年(1993) 3月2日	(72) 発明者	難波 宏彰 山口県岩国市桂町2丁目6-8-304
(65) 公開番号	特開平6-256592	(72) 発明者	藤野 謙一 山口県岩国市飯田町2-5-18
(43) 公開日	平成6年(1994) 9月13日	(74) 代理人	弁理士 箕浦 清
審査請求日	平成7年(1995) 2月7日	審査官	杉原 進
前置審査		(56) 参考文献	特開 昭57-137336 (J P, A) 特開 昭51-44146 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性ポリオレフィン樹脂組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオレフィン及び／又は変性ポリオレフィン100重量部、

(B) ポリアルキレンオキサイド構造を持ち溶解度パラメーター (S P 値)

$7 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 以上 $12 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 以下の界面活性成分0.001~50重量部、

(C) 塩基性物質 0.01~25重量部、

及び

(D) 分散媒としての水

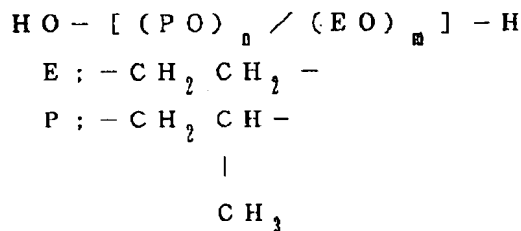
2

からなることを特徴とする水性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項2】 (B) 成分が平均分子量200~5000である請求項1記載の水性ポリオレフィン樹脂組成物。

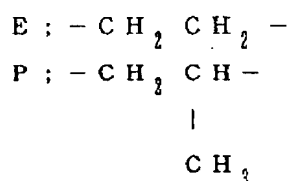
【請求項3】 (B) 成分が一般式(1)で示されるポリオキシアルキレンジオールである請求項1又は2記載の水性ポリオレフィン樹脂組成物。

一般式(1)



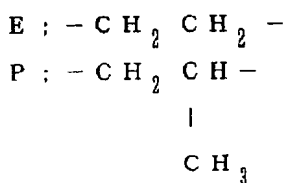
n, m: 0以上100以下の整数、 $4 \leq n+m \leq 100$
 /はランダム共重合又はブロック共重合した構造であることを示すが、n, mのどちらかが0の場合にはホモポリマーを示す。

【請求項4】 (B)成分が一般式(2)で示される脂肪族アルコールエチレンオキサイドプロピレンオキサシキ



n, m: 0以上50以下の整数、 $2 \leq n+m \leq 100$
 /はランダム共重合又はブロック共重合した構造であることを示すが、n, mのどちらかが0の場合にはホモポリマーを示す。

【請求項5】 (B)成分が一般式(3)で示される脂肪族アミンエチレンオキサシキプロピレンオキサシキ付加体である請求項1又は2記載の水性ポリオレフィン樹



n, m: 0以上50以下の整数、 $2 \leq n+m \leq 100$
 l, k: 0以上50以下の整数、 $2 \leq l+k \leq 100$
 /はランダム共重合又はブロック共重合物を示すが、m, nどちらかが0の場合、又はl, kのどちらかが0の場合にはホモポリマーを示す。

【請求項6】 (A)成分の変性ポリオレフィンが塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸又は酸無水物で変性されたポリオレフィン、ラジカル重合性モノマーを共重合させて変性されたポリオレフィン、あるいは塩素化変性、酸変性、グラフト又はブロック共重合のいずれか1種の変性を2種類以上組み合わせて変性した変性ポリ

*ド付加体である請求項1又は2記載の水性ポリオレフィン樹脂組成物。

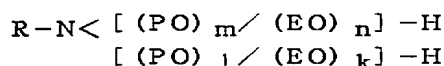
一般式(2)



R: 炭素数1~50の炭化水素からなる基

※脂組成物。

一般式(3)



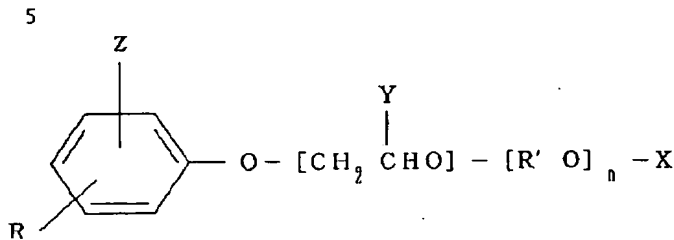
R: 炭素数1~50の炭化水素からなる基

オレフィンである請求項1~5のいずれか1項記載の水性ポリオレフィン樹脂組成物。

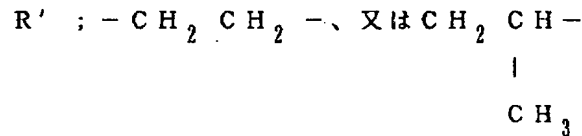
【請求項7】 (B)成分が一般式(1), (2),

(3)で示される界面活性成分又は一般式(4)で示されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル構造を持つ界面活性成分の少なくとも1種類を、他のポリオキシアルキレン構造を持つ物質と1:200~200:1の割合で併用する請求項1~6のいずれか1項記載の水性ポリオレフィン樹脂組成物。

一般式(4)



R: 低級アルキル基



X: 水素原子、又は低級アルキル基、又はノニオン又はアニオン型の親水基

n: 0から50までの整数

Y: 水素原子、又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

Z: 水素原子、又は $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

ただしYとZ同時に2重結合を持つことはない。

【請求項8】 (A)成分の変性ポリオレフィンに対して、ブロックイソシアネート化合物を200:1~1:100の割合で配合する請求項1~7のいずれか1項記載の水性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1~8のいずれか1項記載の樹脂組成物を含有してなる塗装剤。

【請求項10】 請求項1~8のいずれか1項記載の樹脂組成物を含有してなるプライマー。

【請求項11】 請求項1~8のいずれか1項記載の樹脂組成物を含有してなるインキ。

【請求項12】 請求項1~8のいずれか1項記載の樹脂組成物を含有してなるシーリング剤。

【請求項13】 請求項1~8のいずれか1項記載の樹脂組成物を含有してなる接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリオレフィンに対する密着性、可撓性、貯蔵安定性、耐水性の優れた塗膜を形成できる水性樹脂組成物及びそれらを含有してなる塗料、プライマー、インキ、接着剤、シーリング剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリプロピレン、ポリエチレン、及びプロピレン、エチレンと α -オレフィンの共重合体等のポリオレフィンを不飽和カルボン酸又は酸無水物で変性した変性ポリオレフィン組成物やさらにそれらを塩素化した酸変性塩素化ポリオレフィンは塗装材料、プライマー、インキ等に用いられている。しかし現状ではこれらの樹脂はトルエンやキシレンなどの芳香族系有機溶剤にしか溶解しないので多量の芳香族系の溶剤を使用せ

ざるを得ず、安全衛生、環境汚染の面から問題があった。

【0003】そこで近年、塩素化ポリオレフィンにポリオール、界面活性剤、塩基性物質を添加し水性化を行った水性樹脂(米国特許340845)、不飽和カルボン酸や酸無水物によって酸変性された塩素化ポリオレフィンを界面活性剤と塩基性物質を用いて水性化した水性樹脂(特願平1-323506号)等が出願されている。しかしこれらの水性化ポリオレフィン樹脂を用いて被膜を形成させた場合、被膜中にポリオール、界面活性剤等の親水性成分が残存しそれらが水分によって溶出するため被膜の耐水性が悪いという欠点があった。

【0004】これに対し本出願人はポリオレフィン樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、酸変性ポリオレフィン樹脂を反応性界面活性剤を用い水性化した水性樹脂(特願平4-258935号、特願平4-258936号、特願平4-258937号)、変性ポリオレフィン樹脂とブロックイソシアネートを組み合わせて用いたことを特徴とする水性樹脂(特願平4-326118号)に関する出願を行った。これらの発明は被膜中に存在する親水性物質を被膜に固定化することによって被膜の耐水性を向上させることを目的としている。

【0005】しかし反応性界面活性剤はそれと類似した構造を持つ非反応性界面活性剤と比較して樹脂分散能が低く安定な水性化物を得るためには添加量を多くするか又は他のポリオール、非反応性界面活性剤等を併用しなければならなかった。

【0006】また、ブロックイソシアネートとの組み合わせによって架橋構造を導入し更に親水性成分を固定化する場合においても形成される被膜の基材に対する密着性を維持するためにブロックイソシアネートの使用量には制限があり、特にイソシアネートと反応する活性水素をもった親水性物質をできるだけ低減することは被膜の耐水性を向上させ基材との密着性を維持するために必要なことであった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はポリオレフィ

ン、変性ポリオレフィンの水性化組成物を用いて被膜や接着層を形成させた場合に問題となる耐水性、耐湿性を向上させることを目的とする。

【0008】

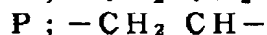
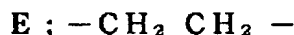
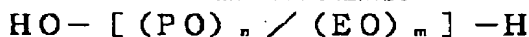
【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明者らは毒性、公害面などの問題がなく、安全性に優れ且つ耐水性に優れるポリオレフィン系水性樹脂組成物を鋭意検討した結果、水性樹脂組成物を調製するにあたり溶解度パラメーター（s p値） $7 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 以上 $12 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 以下であるところのポリアルキレンオキサイド誘導体及び塩基性物質を使用することによりアルコール類、低分子量グリコール類、他の界面活性成分を使用した場合に比べより少ない量で効果的に安定な水性化物が得られることを見いだした。また、本発明の界面活性成分を併用した場合水性溶媒の樹脂に対する親和性が改良され界面活性剤使用量が更に低減できることを見いだした。このような効果は他の界面活性剤、アルコール、グリコール類等の親水性第3成分との併用時にも現れた。

【0009】その結果、調製した水性樹脂によって形成される被膜中の親水性成分量、親水性官能基量を低減でき被膜の耐水性を顕著に向上させることができた。この効果はブロックイソシアネートを併用した場合にも現れ従来のアルコール、低分子量グリコール類、界面活性剤を用いて水性化した水性化ポリオレフィン樹脂とブロックイソシアネートを組み合わせて用いた場合に比べても被膜の耐水性を更に向上させることができることを見いだした。

【0010】すなわち、本発明は

(A) ポリオレフィン及び／又は変性ポリオレフィン100重量部、

(B) ポリアルキレンオキサイド構造を持ち溶解度パラ*



$n, m ; 0$ 以上100以下の整数、 $4 \leq n + m \leq 100$

／はランダム共重合又はブロック共重合した構造であることを示すが、 n, m のどちらかが0の場合にはホモポリマーを示す。

【0015】一般式(2)

*メーター（SP値） $7 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 以上 $12 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 以下の界面活性成分0.001～50重量部、

(C) 塩基性物質0.01～25重量部

及び

(D) 分散媒としての水

からなることを特徴とする水性ポリオレフィン樹脂組成物である。

【0011】そして本発明は更に上記水性ポリオレフィン樹脂組成物を調製するにあたり構成成分としてポリアルキレンオキサイド構造を持ち溶解度パラメーター（s p値） $7 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 以上 $12 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 以下であり且つ平均分子量200～5000の物質を0.001重量%以上50重量%以下の割合で含み、ポリオレフィン及び／又は変性ポリオレフィン100部に対し塩基性物質を0.01から25部含む水性ポリオレフィン樹脂組成物である。

【0012】

【0013】さらに上記水性樹脂組成物を調製するにあたり、ポリアルキレンオキサイド構造をもつ物質として下記的一般式(1)で示されるところのポリオキシアルキレンジオールを用い、又は水性樹脂組成物を調製するにあたり、ポリアルキレンオキサイド構造をもつ物質として下記的一般式(2)で示されるところの脂肪族アルコールエチレンオキサイドプロピレンオキサイド付加体を用い、又は、水性樹脂組成物を調製するにあたり、ポリアルキレンオキサイド構造をもつ物質として下記的一般式(3)で示されるところの脂肪族アミンエチレンオキサイドプロピレンオキサイド付加体を用いるのは効果がある。

【0014】一般式(1)



R ; 炭素数1~50の炭化水素からなる基

E ; $-CH_2CH_2-$

P ; $-CH_2CH-$



n, m ; 0以上50以下の整数、 $2 \leq n+m \leq 100$

/はランダム共重合又はブロック共重合した構造であることを示すが、

n, mのどちらかが0の場合にはホモポリマーを示す。

[0016]一般式(3)



R ; 炭素数1~50の炭化水素からなる基

E ; $-CH_2CH_2-$

P ; $-CH_2CH-$



n, m ; 0以上50以下の整数、 $2 \leq n+m \leq 100$

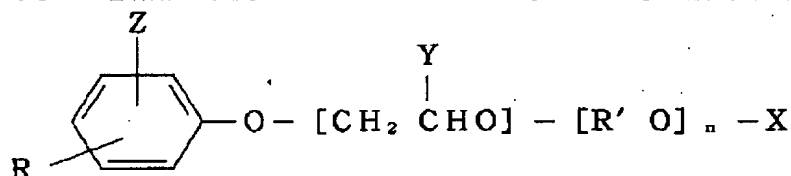
l, k ; 0以上50以下の整数、 $2 \leq l+k \leq 100$

/はランダム共重合又はブロック共重合物を示すが、m, nのどちらかが0の場合、又はl, kのどちらかが0の場合にはホモポリマーを示す。

[0017]また(A)成分の変性ポリオレフィンが塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸又は酸無水物で変性されたポリオレフィン、ラジカル重合性モノマーを共重合させて変性されたポリオレフィン、あるいは塩素化変性、酸変性、グラフト又はブロック共重合のいずれか1種の変性を2種類以上組み合わせることで変性した変性ポリオレフィンであると一層有効である。

* [0018]また(B)成分が一般式(1)、(2)、(3)で示される界面活性成分又は一般式(4)で示されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル構造を持つ界面活性成分の少なくとも1種類を、他のポリオキシアルキレン構造を持つ物質と1:200~200:1の割合で併用すると効果がある。

* [0019]一般式(4)



R ; 低級アルキル基

R' ; $-CH_2CH_2-$ 、又は $-CH_2CH-$



X ; 水素原子、又は低級アルキル基、又はノニオン又はアニオン型の親水基

n ; 0から50までの整数

Y ; 水素原子、又は $-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$

Z ; 水素原子、又は $-CH=CH-CH_3$

ただしYとZ同時に2重結合を持つことはない。

[0020]また水性樹脂組成物を調製するにあたり水性化工程中又は水性化後においてブロックイソシアネー

11

トを構成成分の一部として配合するのもよい。

【0021】更に他の本発明としては、上記いずれかの樹脂組成物を含有してなる塗装剤、プライマー、インキ等の被膜形成物、シーリング剤及び接着剤である。

【0022】以下に本発明を詳細に説明する。本発明に用いるポリオレフィンとしてはエチレンもしくはプロピレンの単独重合体、又はエチレンもしくはプロピレンとその他のコモノマー例えばブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1などの炭素数2以上、好ましくは2~6の α -オレフィンコモノマーとのランダム共重合体又はブロック共重合体又はこれらコモノマーの2種類以上の共重合体を使用される。ポリオレフィンの平均分子量は通常2000~100000である。公知の方法で得られたものでよいが一旦高分子量に合成したものをラジカル、酸素や熱によって減成したものも使用される。

【0023】塩素化ポリオレフィンとは上記ポリオレフィンを公知の方法で塩素化したものである。酸変性ポリオレフィンとは上記ポリオレフィンを α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物でグラフト反応により変性を行ったポリオレフィンである。更に塩素化及び酸変性を組み合わせて変性した変性ポリオレフィンも使用される。また、酸変性ポリオレフィン、塩素化ポリオレフィン等のポリオレフィン系樹脂に反応性界面活性剤をラジカル反応開始剤で反応させて水性変性されたポリオレフィン樹脂も水性化原料として用いられる。

【0024】ポリプロピレン基材に被膜を形成させる場合にはプロピレン成分の割合は55モル%以上が好ましく、55モル%より少ないとポリプロピレンに対する密着性が劣り好ましくない。

【0025】ポリオレフィンの変性に用いられる α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、アコニット酸、及びこれらの酸無水物等が挙げられる。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合する量は1ないし20重量%が好ましく、1重量%未満では水分散させたときの安定性が悪くなり、20重量%を超えるとグラフト効率が悪くなって不経済である。特に好ましくは2ないし15重量%である。

【0026】また、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合した樹脂の数平均分子量は3000ないし40000が好ましく、3000未満では凝集力が不足してポリオレフィン樹脂に対する密着力が悪くなり、40000を超えると水に分散させるときの操作性が悪くなって好ましくない。分子量をこの範囲にするためには、原料の分子量やグラフト反応を行うときの条件を選択することで可能であり、また一旦原料の分子量を落とした後グラフト反応を行うという方法でも可能である。なお、数平均分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマト

12

グラフィー）で測定することができる。

【0027】本発明において用いられるポリアルキレンオキサイド構造を持ち溶解度パラメーター（ s_p 値） $\frac{7 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}}{\text{以上}} \frac{12 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}}{\text{以下}}$ の界面活性成分としては上記一般式

(1)、(2)、(3)記載の化合物を含めポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシテトラエチレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、脂肪族アルコールポリアルキレンオキサイド付加体（ポリオキシエチレン脂肪族アルキルエーテル等）、2級アルコールポリアルキレンオキサイド付加体（ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル等）、アルキルアミンポリアルキレンオキサイド付加体、アルキルアミドポリアルキレンオキサイド付加体、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル（ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルフェニルエーテル等）、ポリオキシアルキレンステロールエーテル、ポリオキシアルキレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化アルキレン誘導体、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル（ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル等）、ポリオキシアルキレンソルビトール脂肪酸エステル（ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル等）、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル（ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等）、ポリオキシアルキレン脂肪酸アミド（ポリオキシエチレン脂肪酸アミド）、ポリオキシアルキレンアルキルアミン（ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルコールアミンのエチレンオキサイドプロピレンオキサイド重合体付加物等）等が用いられる。ポリアルキレンオキサイド構造を持つ物質とはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドの単独重合又は共重合（ブロック共重合、ランダム共重合、グラフト共重合等）によって生成するオリゴマー、又はポリマーからなる化学構造を有する物質である。

【0028】平均分子量は200以上5000以下、好ましくは300以上3000以下が用いられる。分子量が200未満では分散性能が低く顕著な効果が現れない。また分子量が5000を超えても樹脂分散能が低下する。また、これらを2種類以上組み合わせて用いてもよい。上記界面活性成分は水性化原料樹脂100部に対し0.1~50部好ましくは3部から30部使用される。

【0029】溶解度パラメーターはそれぞれ物質の化学組成からFedorsの方法によって算出した。

【0030】上記界面活性成分と併用することのできる界面活性剤には反応性界面活性剤と非反応性界面活性剤がある。

【0031】反応性界面活性剤としては一般的に反応性

界面活性剤又は反応性乳化剤として用いられるものでもよいが、疎水性基としてアルキルフェニル基、ノニオン性親水基としてポリオキシエチレン基を持つものが好ましい。例えば特開平4-53802号公報、特開平4-50204号公報に示されるアルキルプロベニルフェノールポリエチレンオキサイド付加体、アルキルジプロベニルフェノールポリエチレンオキサイド付加体及びそれらの硫酸エステル塩が使用される。その中でもアルキルプロベニルフェノールエチレンオキサイド20モル付加体、同30モル付加体、同50モル付加体、及びアルキルプロベニルフェノールポリエチレンオキサイド10モル付加体の硫酸エステルアンモニウム塩、同20モル付加体の硫酸エステルアンモニウム塩が好ましい。

【0032】また、1-アルキルフェノキシ-3-(2-プロベニル)オキシプロパン-2-オールエチレンオキサイド付加体又はその硫酸エステルは樹脂分散能に優れ、さらに α 、 β -不飽和二重結合を持つことにより重合性も高く好ましい。これらの反応性界面活性剤は公知の方法によりラジカル反応開始剤によって水性化樹脂原料と反応させ樹脂に固定化させることができる。

【0033】反応性界面活性剤の使用量としては水性化原料樹脂である変性ポリオレフィン100部に対して0.1部～100部であり、好ましくは、0.1部～30部である。その使用量は他の親水性成分である非反応性界面活性剤等の添加量によって適時変えることができる。反応性界面活性剤を使用する場合には反応開始剤が添加される。この反応性界面活性剤は水性化原料に前もって反応させておいてもよいし水性化工程中に添加してもよい。反応開始剤は公知のものを用いることができる。

【0034】非反応性界面活性剤としてはプロピレングリコールエステル、ショ糖エステル、ソルビタンアルキルエステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリンエステル、脂肪酸アルカノールアミド、脂肪酸モノグリセリド、アルキルアミンオキサイドなどのノニオン型界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩などのほかカルボン酸塩、リン酸エステル塩なども例示することのできるアニオン型界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなどの両性界面活性剤など及びこれらを2種類以上混合したものを使用できる。

【0035】上記非反応性界面活性剤の使用量としては水性化原料樹脂である変性ポリオレフィン100部に対して0.1部～100部であり好ましくは0.1部～90部である。ポリオキシアルキレン構造を持たない界面活性剤を併用する場合にはその全添加量を水性化原料樹脂100部に対して0.1部～100部、好ましくは0.1部～30部にとどめることが望ましい。

【0036】〔水性化方法〕水性化原料樹脂にアルキレンオキサイド構造を持つ界面活性成分を添加する方法としては、原料樹脂を溶融攪拌しながらそこへ界面活性成

分を添加する場合と両成分を溶解する有機溶媒にそれぞれを溶解させた後有機溶媒を減圧留去等によって取り除くことにより混合物を得る方法がある。混合物を調製するにあたっては他の界面活性成分を添加することができる。混合物を溶融攪拌しながら水を添加し樹脂を水中に分散させる。水の添加にあたっては前もって添加する水に界面活性成分の一部又は全量を添加しておき水性化を行うこともできる。

【0037】また、酸変性されたポリオレフィン等の水性化工程において塩基性物質を添加し樹脂を中和して親水性基をイオン化することによって樹脂の水に対する分散性をコントロールすることができる。更に、水性化物のpHを塩基性物質の添加によってコントロールすることもできる。これらの塩基性物質は樹脂溶融攪拌中に添加することもできるし、水性化物に添加することもできる。

【0038】塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸カリウム、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モルホリン等を例示することができる。使用する塩基性物質の添加量は水性化原料樹脂によって異なるが0.01～25部である。

【0039】本発明において用いられるブロックイソシアネートとはその分子構造においてイソシアネート基を有し且つそのイソシアネート基が適当なブロック剤でブロックされておりそのブロック剤がなんらかの条件により脱ブロックしイソシアネート基が再生する化合物をいう。また、水性ブロックイソシアネートとはブロックイソシアネートの中でもブロックイソシアネート化合物自体が水溶性又は水分散性を持つか又はそれ自体が水溶性、水分散性を持たなくとも界面活性剤の添加や親水性保護コロイドを形成させる等なんらかの方法で水性化されたものをいう。

【0040】ブロックイソシアネートとは1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物、例えばエチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,

15

4'-ジフェニレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンイソシアネート等のイソシアネート及び前記のイソシアネート化合物の過剰と、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオールとの付加反応又は付加重合反応によって得られる2官能以上のポリイソシアネート、ビュレット構造を有するポリイソシアネート、アロファネート結合を有するポリイソシアネート、ヌレート構造を持つイソシアネート等をブロック剤でブロックしたイソシアネート化合物である。

【0041】該ブロック剤としては、フェノール、クレゾール等のフェノール系、メタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系、アセト酢酸メチル、マロン酸ジメチル等の活性メチレン系、アセトアニリド、酢酸アミド等の酸アミド系、その他イミド系、アミン系、イミダゾール系、尿素系、カルバミン酸塩系、イミン系、オキシム系、メルカプタン系、亜硫酸系、ラクタム系等がある。

【0042】即ち本発明でいうブロックイソシアネートとは一般的にブロックイソシアネート、マスクドイソシアネート、反応性ウレタンと呼ばれる化合物又はこれに類するものを含む。

【0043】ブロックイソシアネート化合物と変性ポリオレフィンの割合としては1:200~100:1の範囲で用いることができ、好ましくは1:20~2:1で用いられる。

【0044】ブロックイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基含有量と、変性ポリオレフィン、界面活性成分等乾燥処理後の塗膜に残る成分に含まれる水酸基、カルボキシル基等のイソシアネート基と反応する官能基の量、ブロックイソシアネートの各脱ブロック条件（温度、時間等）における脱ブロック率等によって最適割合を決めることができる。

【0045】ブロックイソシアネートを用いた場合、乾燥工程で水分が蒸発した後、前記ブロック剤が解離すると効果的であるためブロック剤の解離温度は乾燥工程での設定温度以上のものが好ましい。

【0046】前記ブロックイソシアネートはそれ自体水分散性又は水溶性でなくとも水混和性有機溶剤、界面活性剤、親水性保護コロイド等によって水性化されるものであればよい。

【0047】また、本発明の水性樹脂組成物においては必要に応じて脱ブロック反応を促進する解離触媒を使用することができる。

16

【0048】本発明において変性ポリオレフィン樹脂にブロックイソシアネートを添加、配合する工程において変性ポリオレフィン樹脂を溶剤に溶解しブロックイソシアネート化合物を溶液中に添加した後、溶剤を水に置換して水性化を行ってもよいし、また水性化した変性ポリオレフィン樹脂と水性ブロックイソシアネート化合物を配合して用いてもよい。

【0049】ブロックイソシアネートを用いた水性樹脂組成物の場合、なんらかの方法で基材に塗布した後一旦水分を脱ブロック温度より低い温度で乾燥させた後、更に高温の脱ブロック温度で処理することによりイソシアネートを活性化し反応を進められる。本発明の請求項4記載の水性樹脂組成物を用いて被膜を形成させる場合には水分を乾燥させた後、脱ブロックイソシアネートと他の活性水素との反応を進めるため60~200℃で1分~2時間熱処理を行う。この処理条件については用いるブロックイソシアネートの脱ブロック条件、脱ブロック触媒の種類や添加量によって最適値を設定することができる。

【0050】このようにして水に分散させた本発明の樹脂組成物はポリオレフィンに対する密着性に優れており、塗装や接着の際のプライマーとして優れているだけでなく水性塗料のビヒクル樹脂、水性接着剤、水性インキのバインダー樹脂としても応用することができる。更に本発明の水性樹脂組成物は必要に応じて乾燥時の水分の蒸発速度を向上させるためアルコール等の乾燥促進成分を0.01~15部添加して使用される。その他、防錆顔料、着色顔料、体質顔料等の顔料類、チキソ剤、粘度調整剤、流動助剤、表面調整剤、一次防錆剤、消泡剤、防腐剤、防かび剤等の各種添加剤を必要量加え混合し使用される。

【0051】また、他の水性樹脂、例えば水性ウレタン樹脂、水性エポキシ樹脂、水性アクリル樹脂、水性フェノール樹脂、水性アミノ樹脂、水性ポリブタジエン樹脂、水性アルキド樹脂、水性塩化ゴム、水性シリコン樹脂等の水性樹脂をブレンドしても用いられる。

【0052】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0053】（試作例1）攪拌器、冷却管、温度計及び滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中で、プロピレン-α-オレフィン共重合体（プロピレン成分75モル%、エチレン成分20モル%、1-ブテン成分6モル%、数平均分子量25000）300gをトルエン700gに加熱溶解させた後、系の温度を115℃に保って攪拌しながら無水マレイン酸13gとラジカル発生剤としてジ-tert-ブチルパーオキシド12gをそれぞれ2時間かけて滴下させその後3時間熱成を行った。反応後室温まで冷却した後反応物を20Lのアセトン中に投入して精製しグラフト量2.1重量%の無水マレイン酸グラフト共重合体（平均分

子量 18500)を得た。

【0054】平均分子量の測定においては東ソー製HPLC-8020にカラムTSK-GELを付け、試料をTHF(テトラヒドロフラン)に溶解し、40℃で測定を行い、ポリスチレン標準試料で作成した検量線から分子量を求めた。

【0055】(試作例2)攪拌器、冷却管、温度計及び滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中で、プロピレン-ブテン-エチレン共重合体(プロピレン成分68モル%、ブテン成分24モル%、エチレン成分8モル%、数平均分子量 68000) 300gを加熱溶解させた後、系の温度を180℃に保って攪拌しながら無水マレイン酸40gとラジカル発生剤としてジクミルパーオキシド5gをそれぞれ3時間かけて滴下させ、その後3時間反応を行った。反応後室温まで冷却した後反応物を20Lのアセトン中に投入して精製しグラフト量 6.2重量%の無水マレイン酸グラフト共重合体を得た。GPCにより測定された数平均分子量は 26000であった。

【0056】(試作例3)試作例2で得られた酸変性ポリオレフィン樹脂 200部と四塩化炭素1000部を還流管付き反応器に仕込み65~70℃で均一に溶解した後窒素ガスでバージし1時間当り20部の割合で塩素を反応液中に吹き込み塩素化度25%になるまで塩素化反応を行った。反応後常圧下で四塩化炭素をトルエンに置換すると共に残存塩素を取り除き酸変性塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液を得た。トルエン溶液からトルエンを減圧留去し酸変性塩素化ポリオレフィンを得た。

【0057】(試作例4)試作例1に用いた反応容器と同様の反応容器に試作例2に用いた未変性アモルファスポリオレフィン 100部をトルエンに溶解し80℃で攪拌しながらラジカル発生剤としてジ-tert-ブチルパーオキシド15gを滴下しその後トルエンを減圧留去して分子量 24000の減成アモルファスポリオレフィンを作成した。

【0058】(実施例1)表1及び表2に示すように試

作例1で得られた変性ポリオレフィン樹脂 100部を攪拌器、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた反応器に仕込み120℃で加熱溶解させた後、攪拌しながら塩基性物質としてモルホリン6部を添加し更に界面活性成分としてポリエチレンオキサイド40部を添加した。均一になるまで攪拌した後、水 600部を少量ずつ添加して転相法により水性化物を得た。水性化物はpHを6~8に調整後更にろ過により粒径 100μm以上の凝集物を取り除き水性樹脂組成物(固形分16%)を得た。凝集物は130℃、24時間乾燥し重量を測定した。凝集物量は対原料樹脂の4.7%であった。

【0059】(実施例2~20)表1及び表2に示す処方により界面活性成分、塩基性物質を置き換えて実施例1と同様な方法で水性化を行い水性樹脂組成物を得るとともに発生した凝集物量を測定した。

【0060】(実施例21)表3に示すように実施例6で得られた水性ポリオレフィン樹脂固形分として100部相当量に対して攪拌しながら水性化ブロックイソシアネート(デュラネートX-1118、旭化成製)を固形分として100部相当量添加し更に水分を調整して固形分20%の水性樹脂組成物を得た。

【0061】(実施例22~26)実施例21と同様にして表3に示す配合比で各種ブロックイソシアネートを配合し水性樹脂組成物を得た。

【0062】(比較例1~7)表1及び表2に示す処方により界面活性成分を置き換えて実施例1と同様な方法で水性化を行い水性樹脂組成物を得るとともに発生した凝集物量を測定した。

【0063】(比較例8~12)実施例21と同様にして表3に示す配合比で比較例1、3、5、6、7で得られた水性化物とブロックイソシアネートを配合し水性樹脂組成物を得た。

【0064】

【表1】

10

20

30

実施例番号	原料樹脂		界面活性成分							
		量 (部)	種類	量 (部)	SP値	分子量	種類	量 (部)	SP値	分子量
1	試作例 1	100	A	40	10.1	1000	—	—	—	—
2	"	"	A	30	10.8	500	C ₁	5	9.7	660
3	"	"	A	15	"	"	"	10	"	"
4	"	"	B	30	"	400	—	—	—	—
5	"	"	B	10	"	"	C ₂	5	9.7	660
6	"	"	B	5	"	"	"	10	"	"
7	"	"	B	20	9.7	1000	"	5	"	"
8	"	"	B	15	"	"	"	10	"	"
9	試作例 2	"	D	10	8.8	1400	—	—	—	—
10	"	"	D	20	"	"	—	—	—	—
11	"	"	D	5	"	"	C ₉	5	9.7	660
12	"	"	D	5	"	"	E	"	8.9	1250
13	"	"	E	10	8.9	1250	C ₂	"	9.7	660
14	"	"	E	5	"	1300	C ₁	"	"	660
15	"	"	F	5	8.8	1350	"	"	"	"
16	"	"	C ₂	35	9.7	660	—	—	—	—
17	試作例 3	"	B	10	10.8	400	D	10	8.8	1400
18	"	"	D	5	8.8	1400	E	5	8.9	1250
19	試作例 4	"	D	10	"	"	"	10	"	1250
20	増索化剤7061 ¹⁾	"	B	10	10.8	400	D	"	8.8	1400
比較例番号										
1	試作例 1	"	H	30	17.8	—	—	—	—	—
2	"	"	I	60	15.0	—	—	—	—	—
3	試作例 2	"	J	60	15.9	—	—	—	—	—
4	"	"	K	60	13.5	—	—	—	—	—
5	"	"	H	30	17.8	—	L	10	—	—
6	"	"	C ₁	5	9.7	660	M	40	—	—
7	"	"	C ₁	10	"	"	H	10	—	—

実施例番号	界面活性成分				塩 基		凝集物及びろ過残渣 量(対原料樹脂%)
	種類	量(部)	S P 値	分子量	種 類	量(部)	
1	—	—	—	—	モルホリン	6	4.7
2	—	—	—	—	〃	〃	3.1
3	—	—	—	—	モノエタノールアミン	3	2.9
4	—	—	—	—	〃	〃	4.0
5	—	—	—	—	〃	〃	1.2
6	—	—	—	—	モルホリン	4	0.1
7	—	—	—	—	〃	〃	1.7
8	—	—	—	—	〃	〃	0.7
9	—	—	—	—	〃	8	1.0
10	—	—	—	—	〃	〃	0.0
11	—	—	—	—	〃	〃	〃
12	—	—	—	—	モノエタノールアミン	4	〃
13	—	—	—	—	〃	〃	0.2
14	F	5	8.8	1350	ジエタノールアミン	10	0.0
15	G	3	〃	1300	〃	〃	〃
16	—	—	—	—	ジエチルアミン	〃	2.8
17	—	—	—	—	プロピルアミン	15	0.1
18	—	—	—	—	〃	〃	0.8
19	—	—	—	—	モルホリン	8	0.2
20	—	—	—	—	〃	4	0.0
比較例番号							
1	—	—	—	—	モルホリン	4	75.0
2	—	—	—	—	〃	〃	53.4
3	—	—	—	—	〃	〃	48.8
4	—	—	—	—	ジエチルアミン	10	61.1
5	—	—	—	—	モルホリン	〃	68.3
6	—	—	—	—	〃	9.6	8.2
7	—	—	—	—	〃	〃	10.3

【0066】上記表1及び表2中の記号は以下を表す。

- A：ポリエチレンオキサイド
 B：ポリプロピレンオキサイド
 C₁：ドデシルフェノールエチレンオキサイド 10モル付加体
 C₂：ノニルフェノールエチレンオキサイド 8.5モル付加体
 D：ヤシ油アミンエチレンオキサイドプロピレンオキサイド 16モル付加体
 (ブロック共重合タイプ)
 E：ラウリルアルコールエチレンオキサイドプロピレンオキサイド付加体
 (ブロック共重合タイプ)
 F：ラウリルアミンエチレンオキサイドプロピレンオキサイド付加体
 (ブロック共重合タイプ)
 G：ミリスチルアミンエチレンオキサイドプロピレンオキサイド付加体
 (ランダム共重合タイプ)
 H：エチレングリコール
 I：ジエチレングリコール
 J：トリメチロールプロパン
 K：1,6-ヘキサメチレンジオール
 L：ノニルベンゼンスルホン酸
 M：エタノール

1) 塩素化ポリプロピレン 塩素化度67%

(商品名 スーパークロン406、山陽国策パルプ製)

*なお、表中のs p 値の単位はcal¹/²cm

- 3 / 2 である。

【0067】

50 【表3】

実施例番号	水性ポリオレフィン		ブロックイソシアネート	
	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)
2 1	実施例 6	1 0 0	A	1 0 0
2 2	" 1 1	"	B	1 0 0
2 3	" 1 1	"	A	2 0 0
2 4	" 1 2	"	B	1 2 0
2 5	" 1 2	"	C	1 0 0
2 6	" 1 8	"	A	8 0
比較例 8	比較例 1	1 0 0	A	1 0 0
" 9	" 3	"	B	1 0 0
" 1 0	" 5	"	B	2 0 0
" 1 1	" 6	"	A	1 0 0
" 1 2	" 7	"	B	1 0 0

【0068】表3中、

A：デュラネート X-1118（旭化成製）

B：コロネート 2507W（日本ポリウレタン製）

C：エラストロン BN-44（第一工業製薬製）

【0069】実施例1～20、比較例1～7の水性分散体の1ヵ月放置後の安定性試験結果、耐湿性試験結果、密着性試験結果を下記表4に示した。

【0070】また実施例21～26、比較例8～12の耐湿性試験結果、密着性試験結果、耐ガソリン性試験結果、耐温水性試験結果及び耐屈曲性試験結果を下記表5に示した。なお試験方法は次の通りである。

【0071】実施例1～26、比較例1～12で調製した水性樹脂組成物をポリプロピレン板にスプレー塗布し、80℃で15～20分乾燥を行った。膜厚は10～15μmに調製した。そして、2液型ウレタン系上塗り塗料を塗装し、10分間室温に放置した後、熱風乾燥器を用いて120～130℃で2～15分熱処理した後、80℃で30分強制乾燥を行った。得られた塗装板を室温で1日放置した後、以下の塗膜の試験を行った。

【0072】密着性試験

塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れて1ミリ間隔で100個のゴバン目を作り、その上にセロファン

粘着テープを密着させて180度方向に5回引き剥し、残存するゴバン目の数を数えた。

30 【0073】耐ガソリン性試験

塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れ、ガソリン（日石、無鉛ハイオクタンガソリン）に4時間浸漬後、塗膜の状態を目視にて観察した。

【0074】耐湿性試験

密閉した容器中で塗装板の下部五分の一を水に浸漬し50℃で5日間処理した。プリスターの発生状況等塗膜の状態を調べた後、塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れ、その上にセロファン粘着テープを密着させて180°方向に5回引き剥し、残存する塗膜の量を比較した。

【0075】耐温水性試験

40℃の温水に塗装板を240時間浸漬、プリスターの発生状況等塗膜の状態を調べた後、塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れ、その上にセロファン粘着テープを密着させて180°方向に5回引き剥し、残存する塗膜の量を比較した。

【0076】耐屈曲性試験

塗装板を1φインチマンドレルで180度折り曲げ、塗膜の状態を調べた。

【0077】貯蔵安定性試験

*した。

容量 250mlのガラス容器に調製した水性樹脂組成物試料

【0078】

(固形分25%)を入れ、室温にてエマルジョン相からの

【表4】

水相の分離度合、樹脂凝集物の生成度の経時変化を比較*

実施例番号	貯蔵安定性試験	密着性試験	耐湿性試験
1	○	85/100	△
2	◎	92/100	○
3	◎	95/100	○
4	○	100/100	○
5	◎	100/100	○
6	◎	100/100	○
7	○	98/100	○
8	○	100/100	○
9	○	100/100	◎
10	○	100/100	◎
11	◎	100/100	◎
12	◎	100/100	◎
13	◎	100/100	◎
14	◎	100/100	○
15	◎	100/100	○
16	○	100/100	○
17	○	98/100	○~△
18	○	100/100	○
19	○	100/100	○
20	○	100/100	○
比較例 1	○	51/100	×
2	△	34/100	×
3	○	0/100	×
4	○	0/100	×
5	○	43/100	×
6	○	68/100	△
7	○	75/100	△

◎：非常に良い、○：良い、△：やや悪い、

×：悪い、××：非常に悪い

【0079】

【表5】

	密着性試験	耐ガソリン性試験	耐屈曲性試験	耐湿性試験	耐温水性試験
実施例21	100/100	◎	◎	◎	○
" 22	100/100	◎	◎	◎	◎
" 23	100/100	◎	◎	◎	○
" 24	100/100	◎	◎	◎	◎
" 25	100/100	○	◎	◎	◎
" 26	100/100	○	◎	◎	○
比較例 8	60/100	×	○	△	×
" 9	13/100	×	○	×	×
" 10	53/100	△	○	△	×
" 11	100/100	△	○	○	×
" 12	100/100	○	○	△	×

◎：非常に良い、○：良い、△：やや悪い、×：悪い、××：非常に悪い

【0080】

【発明の効果】本発明の水性樹脂組成物はポリオレフィンに対する密着性に優れており貯蔵安定性も良好で被膜の可撓性も良い。しかも従来のポリオールや界面活性剤を用いたポリオレフィン系水性樹脂組成物に比べ耐水性＊

20*のある被膜を形成することができる。架橋構造を導入した被膜形成システムにおいても同様の耐水性改善効果をもたらす。更に有機溶剤を全く使用せずに水性化できるので安全衛生、環境汚染の面で優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 11/10
123/00
C 0 9 J 5/02
123/00
C 0 9 K 3/10
// C 0 8 L 23:00

C 0 9 D 11/10
123/00
C 0 9 J 5/02
123/00
C 0 9 K 3/10

Z

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)

C08L 23/00 - 23/36
C08J 3/00 - 3/05
C09K 3/10
C09D 5/00
C09D 123/00 - 123/36
C09J 5/02
C09J 123/00 - 123/36
C09D 11/00 - 11/20